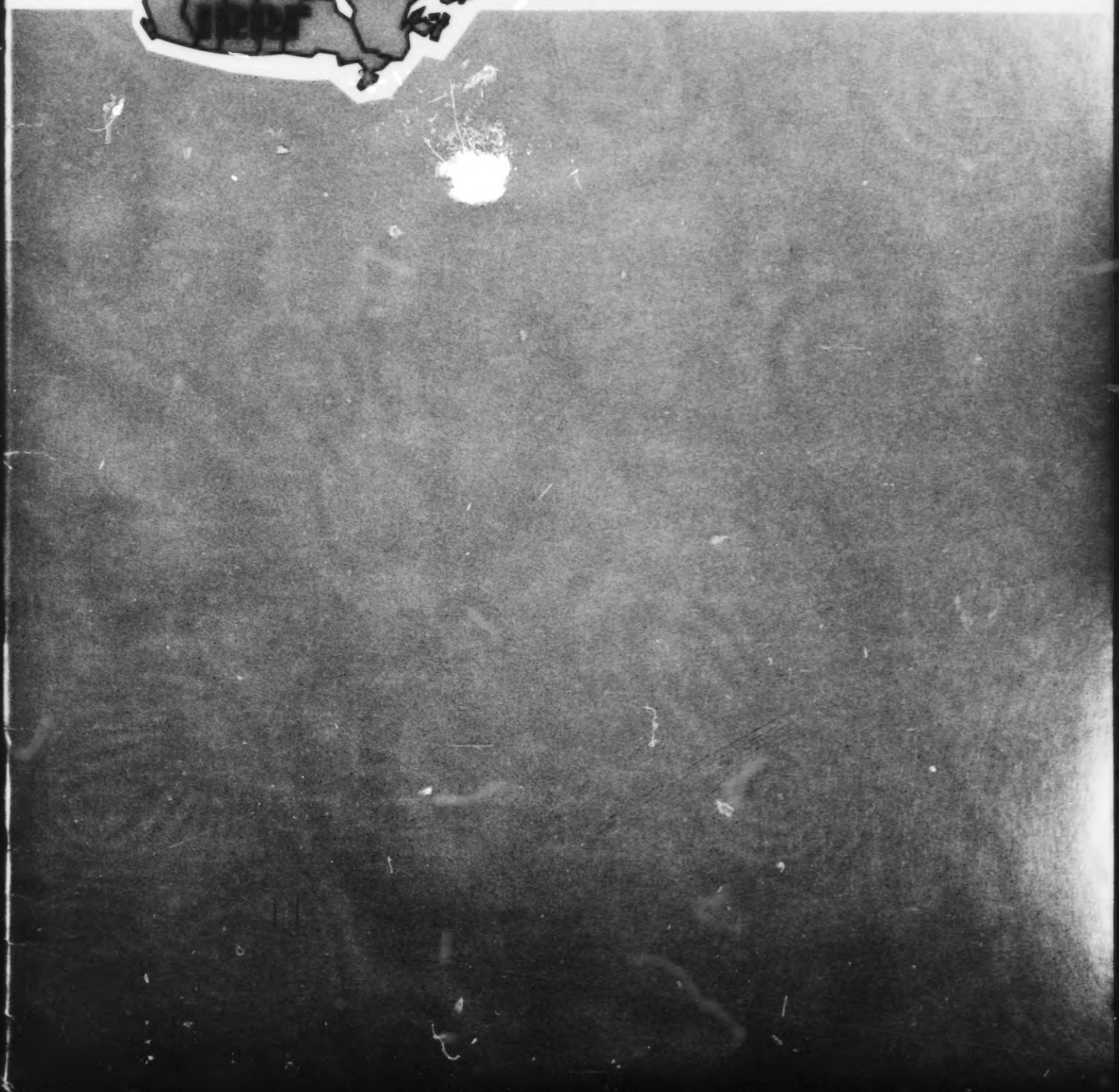
Forêts Canada Forestry Canada

Détermination et devenir des résidus d'hexazinone dans une fôret du Nouveau-Brunswick

J. Feng et C. Feng

Rapport d'information FPM-X-81F

Institut pour la répression des ravageurs forestiers



Détermination et devenir des résidus d'hexazinone dans une forêt du Nouveau-Brunswick

J. Feng et C. Feng
Institut pour la répression des ravageurs forestiers

Rapport d'information FPM-X-81F
Service canadien des forêts
Gouvernement du Canada
1988

©Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1988
Numero de catalogue: Fo46-16/81F
ISBN: 0-662-95247-2
ISSN: 0833-5559

Il est possible d'obtenir sans frais des exemplaires de cette publication auprès du:

Services d'information
Institut pour la repression des ravageurs forestiers
1219 Queen St. E.
Sault Ste. Marie, Ontario
P6A 5M7

Des copies ou microfiches de cette publication sont en vente chez:

Micromédia Ltée
Place du Portage
165, rue Hôtel-de-Ville
Hull (Québec)
J8X 3X2

This publication is also available in English under the title *Determination of hexazinone residues and their fate in a New Brunswick Forest.*

93-02777/

Table des matières

	Page
Résumé	iv
Abstract	v
Introduction	1
Matériel et méthodes	2
Description du terrain	2
Application de l'herbicide	2
Dépôt sur la cible et hors cible	4
Échantillonnage du sol	4
Echantillonnage d'eau	5
Préparation des échantillons	5
Chromatographie en phase gazeuse	6
Résultats et analyse	6
Dépôt sur la cible	6
Dépôt hors cible	7
Récupération de l'hexazinone dans les sols	7
Récupération de l'hexazinone par séchage à l'air	8
Rémanence des résidus d'hexazinone et lixiviation dans les sols	8
Déplacements latéraux des résidus le long d'une pente	12
Déplacement hors cible des résidus selon les débits d'orage et d'étiage (fonte des neiges)	14
Remerciements	16
Références bibliographiques	16

Résumé

Un terrain de coupe rase près de Saint-Léonard (Nouveau-Brunswick) a été traité à l'hexazinone [cyclohexyl-3 (diméthylamino)-6 méthyl-1 triazine 1, 3, 5 (1H,3H)-dione -2, 4] à des concentrations nominales, soit de 3,1 et de 3,8 kg/ha d'ingrédient actif à l'aide d'un avion équipé d'une rampe de pulvérisation ordinaire. Le dépôt sur les parcelles cibles était fortement variable, en moyenne de 2,53 kg/ha avec un C.V. de 37 %. Les retombées hors cible, évaluées à l'aide de plaques à dépôts de 400 cm^2, diminuaient rapidement à 0,006 kg/ha à 70 et 100 m sous le vent. Lors d'essais sur des échantillons enrichis de sol, le taux de récupération variait selon la concentration et les résidus; les moyennes étaient comprises entre 91,5 et 98,3 %, 62,9 et 88,6 % ainsi que 101,4 et 104,2 % pour l'hexazinone et son métabolite A, soit la [-hydroxy-4 cyclohexyl-3 (diméthylamino)-6 méthyl-1 triazine-1, 3, 5 (1H,3H)-dione-2, 4] et son métabolite B, soit la [cyclohexyl-3 (méthylamino)-6 méthyl-1 triazine-1, 3, 5 (1H,3H)-dione-2, 4] respectivement. Le taux de récupération d'hexazinone dans des échantillons frais et séchés à l'air d'humus enrichi était de 114 et de 110 %, respectivement. À partir de 50 échantillons homogénéisés séchés à l'air, on a calculé un C.V. constant de 6,9 % pour la préparation de sous-échantillons et l'extraction ainsi que le dosage de l'hexazinone. On a tracé les courbes log-log de la disparition des résidus d'hexazinone en fonction du temps (jusqu'à 537 jours après l'application); elles avaient des coefficients de corrélation des moyennes compris entre r = 0,88 et 0,98; on a trouvé que 50 % des résidus initiaux persistaient après 8, 28 et 13 jours dans la couche supérieure (0-15 cm), la couche inférieure (15-30 cm) et les deux combinées (0-30 cm), respectivement, et que 10 % restait après 49, 319 et 122 jours, respectivement. La lixiviation de l'hexazinone vers la couche inférieure du sol dépendait de la pluie; elle atteignait un maximum de 0,6 kg/ha (0,46 µg/g) après 6 jours, avec 29 mm de pluie au total. On a comparé les types de lecture des concentrations des résidus, soit en µg/g, µg/mL et en kg/ha. Les résidus dans le sol mesurés régulièrement à différents éloignements de la cible ont été corrélés avec les taux de dépôt hors cible mesurés par dosage des résidus laissés sur les collecteurs. Un déplacement latéral des résidus a été observé à des stations situées à 10 et 20 m suivant une pente négative (5 %) entre 6 et 61 jours après l'application. Un déplacement latéral jusqu'à 50 m suivant une pente négative a été mesuré au cours des deux premières semaines. On n'a détecté aucun résidu à 100 m suivant une pente négative au cours de toute la période de surveillance de 537 jours. On a décelé la présence de résidus d'hexazinone dans les cours d'eau pendant toute la période de 45 jours au cours de laquelle on a surveillé les eaux de ruissellement de 6 orages. La concentration en résidus diminuait en fonction du temps après l'application et de la distance en aval. La concentration de pointe initiale à 50 m en aval a été de 30,8 ppb au cours du premier orage, 6 jours après l'application; la concentration a ensuite diminué rapidement à 3,7 ppb après 45 jours; à 800 m en aval, elle était de 5,1 ppb au cours du deuxième orage, 13 jours après l'application, et elle a diminué à moins de 1 ppb entre 20 et 45 jours après l'application. Aucun résidu n'a été détecté à 1500 m en aval durant toute la période de surveillance.

Abstract

A clearcut site near St. Leonard, New Brunswick was treated with hexazinone, 3-cyclohexyl-6-(dimethylamino)-1-methyl-1,3,5-triazine-2,4(1H,3H)-dione, at nominal rates, 3.1 and 3.8 kg ai/ha by a fixed wing aircraft equipped with a conventional boom and nozzles. On-target deposit at soil plots was highly variable, averaging 2.53 kg/ha with 37% CV. Off-target deposit monitored with 400 cm^2 deposit plates decreased rapidly to 0.006 kg/ha at 70 and 100 m downwind. In spiked soil trials, recovery varied with concentration and residue, with means ranging from 91.5 - 98.3%, 62.9 - 88.6% and 101.4 - 104.2% for hexazinone and its metabolites A, 3-(4 hydroxycyclohexyl)-6-(dimethylamino)-1-methyl-1,3,5-triazine-2,4(1H,3H)-dione and B, 3-cyclohexyl-6-(methylamino)-1-methyl-1,3,5-triazine-2,4(1H,3H)-dione, respectively. Hexazinone recovery in fresh and air-dried samples of spiked humus soils was 114 and 110%, respectively. A consistency of 6.9% CV for hexazinone subsampling, extraction and analysis was determined from 50 homogenized air-dried soils. Log-log hexazinone residue disappearance relationships with time (up to 537 days after application) were found with correlation coefficients of the means ranging from r = 0.88 to 0.98, with 50% of the initial residues calculated to remain after 8, 28 and 13 days for upper (0-15 cm), lower (15-30 cm) and their combined (0-30 cm) soil layers, respectively; and with 10% to remain after 49, 319 and 122 days, respectively. Hexazinone leaching to the lower soil layer was dependent on rainfall, and peaked at 0.6 kg/ha (0.46 µg/g) after 6 days when cumulative rainfall reached 29 mm. Residue value reporting format µg/g, and kg/ha were compared. Soil residues monitored at various distances off-target were correlated to off-target deposit rates as determined by analyses of deposit collector residues. Lateral residue movement at stations 10 and 20 m downslope (5%) was found from 6 to 61 days after application. Lateral residue movement to 50 m downslope was found in the first two weeks. No residues were found at 100 m downslope throughout the 537-day monitoring period. Hexazinone residues were detected in streamwater throughout the 45-day period when runoff in 6 storm events was monitored. Residues decreased both with time after application and with distance downstream. The initial peak concentration at 50 m downstream was 30.8 ppb during the first storm event 6 days after application, and decreased rapidly to 3.7 ppb after 45 days; concentration at 800 m downstream was 5.1 ppb during the second storm event 13 days after application and decreased to less than 1 ppb between 20 and 45 days after application. No residues were found at 1500 m downstream throughout the monitoring period.

Introduction

C'est en 1984 que le gouvernement canadien a accordé une homologation temporaire avec restriction à un usage forestier au Canada pour l'hexazinone. Ce produit est présentement appliqué au sol seulement et sert à la préparation des sites et au dégagement des conifères (Reynolds et collab., 1986). Il faut connaître mieux le comportement de l'hexazinone dans les forêts du Canada avant d'examiner si on peut lui accorder une homologation complète pour utilisation en foresterie.

La validité de modèles prévisionnels du mouvement et du devenir d'herbicides dans les écosystèmes (conçus en laboratoire) doit être contrevérifée par une évaluation systématique sur le terrain (Neary et collab., 1983). On a trouvé que la permanence et la mobilité de l'hexazinone dans les sols est fonction du type de sol et du climat. Aux États-Unis et ailleurs, des études sur le terrain ont indiqué que l'hexazinone a une demi-vie qui se situe entre 1 et 6 mois (Rhodes, 1980; WSSA, 1983) et que le potentiel de déplacement latéral est d'au moins 2 m avec une pente négative de 12 à 22 ° (Barring et Torstensson, 1983; Harrington et collab., 1982). Le déplacement de l'herbicide dans l'eau à la suite d'une application sous forme de pastilles (Velpar Gridball) a également été étudié: dans un cours d'eau traité par pulvérisation des pastilles d'hexazinone, il a été constaté qu'à une station contiguë au secteur traité, la concentration d'hexazinone dans l'eau était passée, en moins d'une heure, à moins de la moitié de la concentration initiale (Miller et Bace, 1980). Après l'observation des débits de base et des débits d'averse suite à 26 orages en 13 mois, on a calculé que 0,53 % de l'hexazinone appliquée avait été perdu par ruissellement (Neary et collab., 1983). Dans une autre étude, on n'a trouvé aucun résidu dans l'eau souterraine ou dans de l'eau de source au-delà de 20 m de la zone traitée (Neary, 1983). Cependant, on n'a pas encore évalué systématiquement le comportement de l'hexazinone dans l'environnement constitué par les forêts du Canada

Les objectifs précis de cette étude sont les suivants:

1) déterminer la concentration du dépôt d'hexazinone sur le tapis forestier et mesurer sa rémanence ainsi que son degré de lixiviation dans les sols loameux du Nouveau-Brunswick;

2) déterminer le déplacement hors cible de l'hexazinone dans un sol en pente;

3) observer le transport hors cible de l'hexazinone lors de la fonte des neiges, lors du débit d'étiage et lors des débits d'averse;

4) mesurer le dépôt hors cible lors de pulvérisations aériennes;

5) mesurer les fréquences d'apparition et de disparition de deux métabolites primaires, A et B;

6) établir une nouvelle façon de rapporter les teneurs en résidus d'hexazinone dans le sol par unité de surface (kg/ha) afin de permettre une comparaison directe avec le taux d'application.

Matériel et méthodes

Description du terrain

Deux parcelles de 3,7 ha ont été coupées à ras en 1980-1981; elles sont situées sur un terrain appartenant à J.D. Irving, près de Saint-Leonard dans la partie nord-ouest du Nouveau-Brunswick. Avant le traitement à l'herbicide, les quelques chicots résiduels épars (de 10 à 20 m de haut) ont été abattus pour permettre une application aérienne précise. L'espèce non économique dominante était le framboisier (*Rubus idaeus* L. var. *strigosus* [Michx.] Maxim.) Parmi les autres espèces non économiques, il y avait le cerisier de Pennsylvanie (*Prunus pensylvanica* L.f.), l'érable de Pennsylvanie (*Acer pensylvanicum* L.), l'érable à épis (*A. spicatum* Lam.), l'érable rouge (*A. rubrum* L.) ainsi que l'érable à sucre (*A. saccharum* Marsh.). L'espèce qu'on entendait planter pour en faire la culture était l'épinette blanche (*Picea glauca* [Moench] Voss). On a également observé des sapins baumiers (*Abies balsamea* [L.] Mill.) qui se sont régénérés naturellement sur l'emplacement.

La zone expérimentale chevauche deux réseaux de drainage et elle est généralement plate. Elle est subdivisée en deux blocs de traitement (figure 1). Le bloc 1 est drainé vers l'ouest directement dans la rivière Big Brook. Le gradient de surface est de 5 % sur les 150 m à l'ouest du bloc 1 et avant d'atteindre la limite de coupe rase, et il est ensuite de 10 à 20 % sur les 350 m restants de la zone-tampon non coupée, jusqu'à la rivière. En général, la végétation avait moins de 0,5 m de hauteur dans la zone de coupe rase et elle avait uniformément 15 m dans la zone intacte. Les stations de mesure des dépôts hors cible et du déplacement latéral des résidus ont été choisies dans la partie en pente à 5 % (figure 1) d'un vieux chemin de débardage, qui faisait environ 10 m de large, était situé à 1 m au-dessous du niveau du sol et passait au centre de la limite ouest du bloc 1 et perpendiculairement à celle-ci. Les stations de mesure des dépôts hors cible ont été disposées à 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 et 100 m sous le vent et les placettes de sol pour l'étude du déplacement latéral des résidus ont été choisies à 10, 20, 50 et 100 m vers le bas de la pente. 4 placettes destinées à mesurer la rémanence des résidus et la lixiviation ont été délimitées dans le bloc traité 1. Ces placettes étaient situées dans la première bande balayée par l'avion, dans la partie haute du bloc et disposées à 50 m d'espacement. Il n'y a pas eu d'écoulement superficiel attribuable à la fonte des neiges lors de l'arrosage.

L'eau du bloc traité 2 est drainée dans Cedar Brook par des chenaux éphémères qui ne sont remplis que durant la fonte des neiges et les averses printanières (figure 1). Pour mesurer le ruissellement de l'herbicide, les stations d'échantillonnage de l'eau ont été établies dans ces chenaux à 50, 800 et 1 500 m en aval du coin sud-est du bloc 2. À la station située à 50 m, il y a eu de l'eau de ruissellement provenant de la fonte des neiges dans le bloc 2 au moment de l'arrosage. À la station située à 800 m, les échantillons d'eau ont été prélevés dans une cuvette de 20 cm de profondeur (0,5 m de diamètre), alors que les échantillons dans les stations à 50 et 1 500 m ont été prélevés dans les fossés situés en aval (côté sud) du chemin. Les sols loameux de cette région contiennent environ 4 % de matière organique et ont un pH de 5,2.

Application de l'herbicide

Le 19 mai 1984, les deux blocs traités (84 sur 445 m chacun, séparés par une zone-tampon de 50 m, figure 1) ont été arrosés à l'hexazinone (Velpar L à 240 g/L d'ingrédient actif) à raison de 3,8 et 3,1 kg/ha d'ingrédient actif sur le bloc 1 et le bloc 2, respectivement. L'avion utilisé était un Turbo Thrush Commander; il était équipé d'une rampe profilée à 66 buses Whirljet 1/8 B-10 No. 3 à ajutage en cône (32 cônes +, 34 cônes -), disposées à 180 °. L'appareil volait à 193 km/h et à 18 m au-dessus du sol.

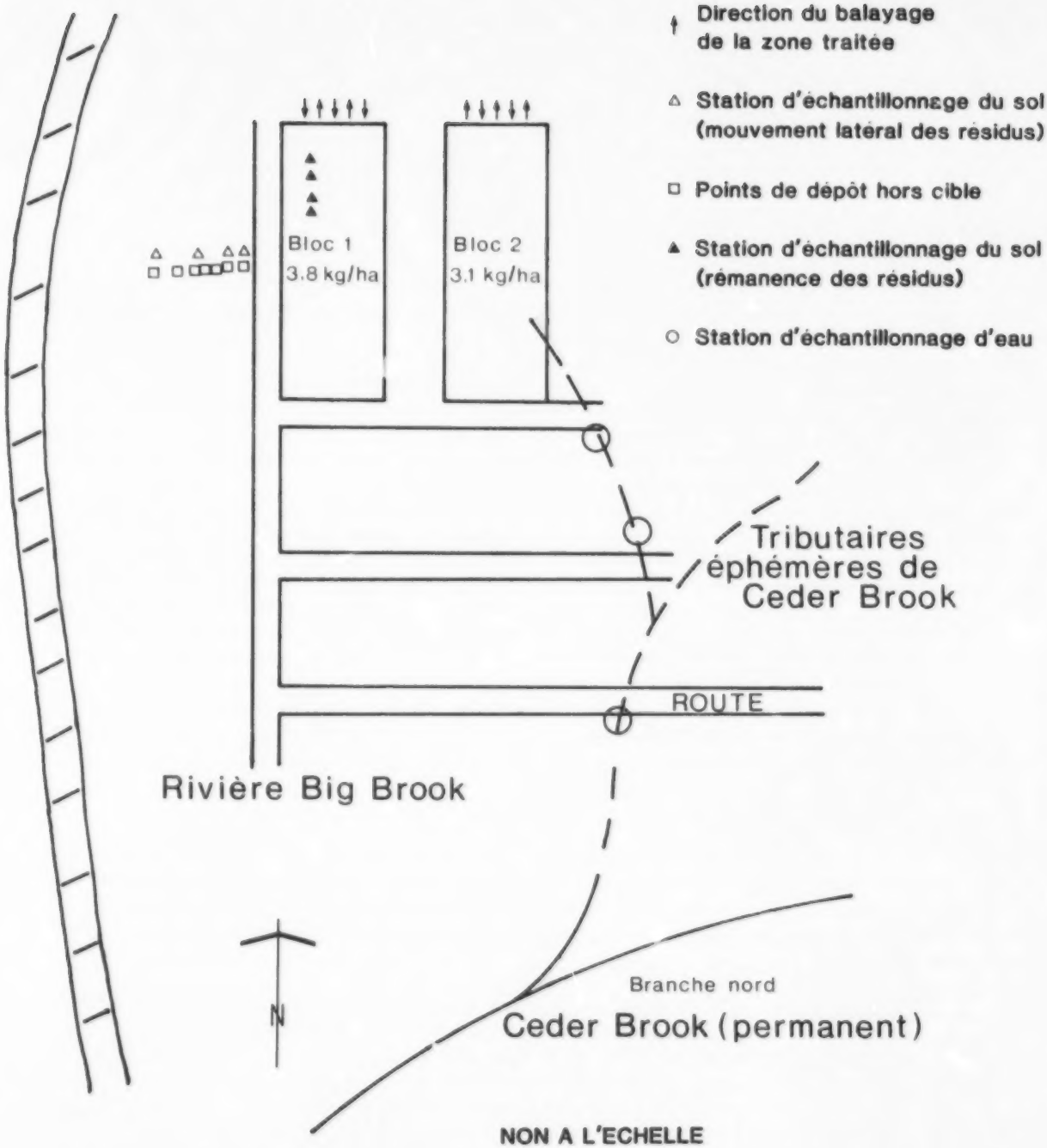


Figure 1. Emplacement des stations d'étude près de Saint-Léonard (Nouveau-Brunswick).

L'avion couvrait la surface de chaque parcelle en cinq survols longitudinaux (figure 1). La zone traitée lors de chaque passage était délimitée avec des marqueurs.

Le ciel était dégagé au moment de l'arrosage. Il est tombé 2 mm de pluie 2 jours avant et 2 jours après le traitement, ainsi que 27 mm de pluie 5 jours après le traitement. Un vent de l'est (de 3 à 5 km/h) soufflait lors du traitement du bloc 1 et un vent de l'ouest, de la même vitesse, soufflait lors de l'arrosage du bloc 2. L'humidité relative (64 %) et la température de l'air (15 °C) ont été enregistrées à une station météorologique mobile durant l'arrosage.

Dépôt sur la cible et hors cible

La construction et le déploiement des collecteurs de dépôts sont semblables à ce qui est décrit dans Feng et Klassen (1986). Les plaques de dépôt étaient disposées à 10 cm au-dessus du sol dans des clairières entourées de quelques rémanents épars ainsi que d'une broussaille dépourvue de feuilles et de moins de 1 m de hauteur. 8 stations principales de mesure des retombées hors cible ont été disposées à l'ouest du bloc de traitement 1 et 5 stations supplémentaires ont été disposées du côté est comme il a été décrit ci-dessus. 16 stations de mesure des dépôts à l'intérieur des blocs traités ont été établies aux emplacements des 4 placettes de sol, avec des collecteurs disposés sur les 4 côtés de chacune des placettes. Une des stations était alignée avec une station de retombées hors cible.

L'échantillon des dépôts était emballé environ 30 min après l'arrosage, lorsque les surfaces de collecte avaient séché. Des forceps et des gants jetables en vinyle propres étaient utilisés pour décoller le ruban gommé qui servait à fixer les surfaces de collecte en papier d'aluminium. Des précautions étaient prises pour éviter que des articles contaminés ne viennent en contact avec les feuilles de papier d'aluminium. Les feuilles du dessus étaient pliées et ensuite enveloppées dans les feuilles du dessous avant d'être glissées dans des sacs de plastique étiquetés (25 sur 40 cm) (Feng et Klassen, 1986). Les échantillons étaient placés dans une glacière immédiatement après la collecte. Ils étaient gardés à une température voisine de 0 °C durant le transport entre les congélateurs sur le terrain (-5 °C) et le laboratoire d'analyse situé à Sault Ste. Marie (Ontario). Ils étaient transportés dans des glacières commerciales isolées et sous une couverture de sacs réfrigérants.

Échantillonnage du sol

La préparation du terrain pour l'échantillonnage du sol comprenait l'enlèvement des rémanents et des gros débris dans les placettes. La végétation était coupée à 1 cm du sol à l'intérieur des placettes et à 0,5 m à l'extérieur. Cela visait à permettre le dépôt en entier de l'herbicide, dans le but de produire un scénario du pire des cas possibles. On a pris soin de perturber le moins possible le sol forestier.

Une carotte a été prélevée dans chacune des 4 placettes (16 m^2) servant à mesurer la rémanence des résidus et dans chacune des 4 stations visant à mesurer le déplacement latéral des résidus; les prélèvements ont eu lieu 1 jour avant le traitement et 1 h, 3, 6 et 13 jours, 1, 2, 3 , 4, 5, 6, 12 et 18 mois après le traitement. Les carottes ont été prélevées au moyen d'une tarière Campbell pour les sols (diamètre de 9,2 cm) (Feng et Klassen, 1986); elles ont été réparties en sous-échantillons pris dans la tranche de 0 à 15 cm et dans celle de 15 à 30 cm. Les échantillons ont été immédiatement refroidis et conservés dans des glacières (Coleman) remplies de glace, et ils ont été congelés (à -5 °C) dans les 8 heures. Les échantillons étaient gardés à environ 0 °C dans des glacières commerciales durant le transport jusqu'au laboratoire d'analyse où les échantillons étaient gardés à -14 °C jusqu'à l'analyse.

Échantillonnage d'eau

Les échantillons d'eau de ruissellement ont été prélevés aux 3 stations décrites ci-dessus un jour avant le traitement et à des dates correspondant aux averses importantes qui ont eu lieu immédiatement après le traitement. L'eau de ruissellement produite par 6 averses a été recueillie pour des dosages de l'hexazinone dans la période de 45 jours comprise entre le 25 mai et le 3 juillet 1984. Les échantillons d'eau ont été prélevés au bout de 3, 7 et 14 jours après chaque averse et avant le commencement de l'averse suivante. Les échantillons étaient obtenus par la cueillette d'environ 900 mL d'eau dans des bouteilles en polypropylène de 1 L préalablement rincées au méthanol. Les échantillons étaient immédiatement refroidis dans une glacière remplie de glace et congelés (-5 °C) dans les deux heures qui suivaient la cueillette. L'expédition et le stockage dans les locaux du laboratoire se faisaient comme avec les échantillons de dépôts et de sols.

Préparation des échantillons

Dépôts: Les résidus d'hexazinone laissés sur le papier aluminium des collecteurs étaient récupérés selon une méthode qui est une variante des méthodes de Feng et Klassen (1986) et de Holt (1981). Pour commencer, le papier d'aluminium était rincé avec 150 mL d'une solution vol./vol. d'acétone/eau dans des proportions de 80 à 20; ensuite, le papier était coupé en bandes, introduit dans une bouteille en Teflon avec une solution d'extraction de 3 x 150 mL et traité par les ultrasons (3 min) et agité (3 min) sur un agitateur à mouvement de va-et-vient. Les liquides de rinçage et de lavage ont été combinés et soumis à une évaporation-éclair dans un évaporateur rotatif sous pression partielle et à 60 °C jusqu'à ce qu'il ne reste que la phase aqueuse (100 mL). Les résidus ont été repris par de l'acétate d'éthyle (3 x 100 mL) et passés dans une colonne de sulfate de sodium anhydre préalablement lavée à l'acétate d'éthyle. Les extraits étaient soit concentrés dans un évaporateur rotatif sous vide et un N-Evap (Organomation modèle III), soit dilués dans l'acétate d'éthyle à 10-2 500 mL avant l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CG).

Sols: Les sous-échantillons de sol étaient préparés en vue de l'extraction par pesage, séchage à l'air (jusqu'à une teneur de 5 % en humidité), homogénéisation et tamisage (2 mm mesh) tel que décrit par Feng et Klassen (1986). Le poids total des échantillons frais, des échantillons séchés à l'air et des cailloux (2 mm de diamètre) était mesuré. Le poids des échantillons séchés à l'air servait à convertir les données à partir des rapports µg/g à la base kg/ha et la base volumétrique mg/L (Feng et Klassen, 1986). Les échantillons de sols traités servaient également à déterminer la texture et les propriétés chimiques des sols.

Les résidus d'hexazinone étaient extraits et purifiés d'après la méthode de Holt (1981). Celle-ci a été modifiée pour éviter que des particules fines d'argile ne passent dans le filtrat avant nettoyage par répartition liquide/liquide, ainsi que pour éviter la formation de précipités dans les fractions concentrées finales stockées au froid. La méthode a également été simplifiée en évitant les nettoyages de la colonne de chromatographie et la dérivation à l'anhydride trifluoroacétique, qui créait en fin de ligne des produits instables (8 h) et conduisait à une plage étendue de récupération en pourcentage (de 64 à 124 % dans les sols). Un bref résumé de cette méthode est donné ci-dessous. Une partie aliquote de 25 g de sols traités et séchés à l'air était pesée dans une bouteille en Nalgène de 250 mL (Nalge 2107) et humectée avec 15 mL d'eau distillée; la bouteille était fermée de façon étanche et elle était agitée horizontalement pendant 15 min sur un agitateur Eberbach à mouvement de va-et-vient pendant 15 min et à la fréquence de 280 agitations à la minute. 60 mL d'acétone étaient ajoutés et le mélange était agité pendant 15 min encore, ensuite l'échantillon était centrifugé à 350 x g (1 150 rpm, rayon du rotor de 23,8 cm) pendant 10 min. Les extraits étaient filtrés sur un appareil de filtration Millipore (47 mm) avec filtres en disque Mitex (5 µm, Millipore LSWP 04700) sous pression partielle. 2 autres extractions étaient pratiquées, chacune avec 75 mL d'une solution ajoutée d'acétone-eau (80:20 vol./vol.), avec agitation de 2 min et centrifugation de 10 min dans les conditions précitées. Les extraits étaient filtrés sur l'appareil précité, combinés au premier extrait et

l'acétone était enlevée par évaporation-éclair dans un évaporateur rotatif sous vide à 60 °C. La solution aqueuse restante était lavée et soumise à une extraction avec 3 x 50 mL de n-hexane (rejetés) et 3 x 75 mL de chloroforme, respectivement. Les extraits au chloroforme étaient combinés, passés sur du sulfate de sodium anhydre et soumis à une évaporation-éclair jusqu'à dessiccation. Les résidus étaient dissous à nouveau dans 50 mL d'acétonitrile et lavés deux fois avec 50 mL de n-hexane. La phase d'acétonitrile était soumise à une évaporation-éclair jusqu'à dessiccation. Les résidus étaient enfin dissous dans 2 à 10 mL d'acétate d'éthyle et filtrés sur appareil Millipore SLSR 025NB avec des filtres Millex SR (0,5 µm), avant l'analyse par CG. Après l'analyse préliminaire, lorsqu'on voyait qu'un extrait concentré d'échantillons avait une teneur deux fois supérieure à celle de la solution-étalon mixte (voir la section «chromatographie en phase gazeuse»), l'extrait était dilué jusqu'à lui donner environ la concentration des étalons mixtes et il était dosé à nouveau (Feng, 1987).

Échantillons d'eau: Les échantillons d'eau (500 mL) étaient soumis à une extraction par séparation liquide-liquide avec l'acétate d'éthyle (3 x 200 mL). Lorsqu'il fallait traiter de grands volumes d'eau, le volume d'acétate d'éthyle était augmenté en conséquence. Les extraits étaient réunis et concentrés dans un évaporateur rotatif et un N-Evap jusqu'à un volume de 2 à 10 mL avant l'analyse par CG.

Chromatographie en phase gazeuse

Les concentrés purifiés dans l'acétate d'éthyle étaient dosés par alternance avec des solutions-étalons mixtes contenant 2,5, 5,0 et 10,0 ppm d'hexazinone et des métabolites B et A, respectivement, sur un appareil de CG Varian VISTA 6000 équipé d'un détecteur thermoionique et d'un système des données VISTA (DS402). La chromatographie en phase gazeuse se faisait dans les conditions suivantes:

colonne chromatographique: en verre de 60 cm, diamètre intérieur de 2 mm, chargée de SP2250DA à 10 % sur Supelcoport 100/120 et avec des tampons de laine minérale traités à l'acide

températures: injecteur - 260 °C, détecteur - 300 °C

programme de température dans la colonne - 240 °C (2,5 min) - 10 °C/min - 280 °C (3,5 min)

vitesse d'écoulement des gaz: N2 (Linde, qualité UHP) - 33 mL/min; H2 (Linde, prépurifié) - 4,5 mL/min; air (Linde, qualité sans gaz) - 175 mL/min.

Les temps de rétention de CG dans ces conditions ont été de 2,6, 3,5 et 5,5 min pour l'hexazinone et ses métabolites B et A, respectivement. La hauteur des pics a été utilisée pour calculer la concentration en résidus. Quand un échantillon injecté donnait une lecture supérieure à 5 ppm d'hexazinone, l'échantillon était dilué à environ 2,5 ppm avec de l'acétate d'éthyle et dosé à nouveau (Feng, 1987). La moyenne de deux hauteurs correspondantes des pics (par exemple hexazinone) était obtenue par dosage d'une solution-étalon mixte immédiatement avant et après le dosage de l'échantillon. La valeur critique de rejet était fixée à une plage de 10 % de part et d'autre de la moyenne des lectures obtenues avec les étalons (Feng, 1987).

Résultats et analyse

Dépôt sur la cible

Les dépôts d'hexazinone étaient d'en moyenne 2,53 kg/ha d'ingrédient actif dans les 16 stations de mesure situées à l'intérieur de la zone cible, ce qui correspond à 66,3 % du taux prévu d'application; on observe une forte variation des résultats (C.V. au coefficient de variation, de 37 %) (tableau 1). En

outre, il y a eu de fortes variations aux stations groupées autour des parcelles de sol, avec des moyennes (n = 4) de 2,94 (C.V. de 40 %), 2,21 (C.V. de 42 %), 1,99 (C.V. de 45 %) ainsi que 2,98 kg/ha (C.V. de 18 %) dans les parcelles 1, 2, 3 et 4, respectivement (tableau 1). Les métabolites A et B de l'hexazinone n'ont été détectés dans aucun des 16 échantillons, ce qui indique que les techniques appropriées de manutention et de stockage des échantillons ont été bien appliquées.

Tableau 1. Hexazinone déposée dans les parcelles traitées, d'après les plaques collectrices des dépôts (400 cm^2)

	Hexazinone (kg/ha)				
Répétition	Parcelle 1	Parcelle 2	Parcelle 3	Parcelle 4	Total
1	2,78	3,47	1,47	2,54	
2	4,65	1,52	1,72	2,55	
3	2,24	1,52	1,44	3,61	
4	2,11	2,34	3,33	3,23	
Moyenne	2,94	2,21	1,99	2,98	2,53
C.V.(%)	40	42	45	18	37

Dépôt hors cible

Au moment de l'application, le vent soufflait de l'est; c'est pourquoi il fallait mesurer le dépôt hors cible du côté ouest de la parcelle traitée. Le dépôt d'hexazinone à 10 m de la zone traitée correspond à 2,43 kg d'i.a./ha, soit 63,6 % du taux prévu d'application. Cette valeur est inférieure de 4 % au dépôt moyen à l'intérieur de la même bande de traitement, mais dans les placettes de sol (2,53 kg/ha) environ 80 m au nord. Le dépôt hors cible a diminué rapidement avec la distance, de 2,43 à 0,006 kg/ha à 10 et 100 m sous le vent de la zone traitée, respectivement (tableau 2). L'analyse de régression linéraire indique une relation log-log du dépôt en fonction de la distance sous le vent du type log Y = 2,47 - 2,33 (log X) pour Y = hexazinone déposée (kg/ha) et pour X = distance sous le vent (m). Les valeurs portées sur graphique se trouvent très près de la courbe de régression linéraire et le coefficient de corrélation significative (r) est de -0,97. Le coefficient de détermination (r^2) indique que l'équation de régression explique 94 % de la variation observée dans les données. Les taux d'extinction calculés à partir de l'équation de régression indiquent que 50, 10, 1 et 0,5 % du dépôt total d'hexazinone (2,43 kg/ha) étaient à prévoir à 10,6, 21,1, 56,7 et 76,2 m sous le vent, respectivement, dans les conditions précises de cette étude.

Récupération de l'hexazinone dans les sols

Dans les essais avec des sols enrichis, la récupération variait avec la concentration et les résidus dosés. Les pourcentages de récupération de l'hexazinone et de ses métabolites A et B dans des échantillons enrichis à 1, 4 et 2 µg/g étaient de 98,3 % (C.V. de 8,6 %), de 88,6 % (C.V. de 15,4 %) et de 104,2 % (C.V. de 8,7 %), respectivement. Lorsque le sol était enrichi à des concentrations inférieures d'hexazinone, à 0,1, 0,4 et 0,2 µg/g, les récupérations passaient à 91,5 % (C.V. de 7,8 %), à 62,9 % (C.V. de 11,8 %) et à 101,4 % (C.V. de 13,0 %), respectivement. Les lectures subséquentes des résidus dans le sol étaient ajustées pour tenir compte de la récupération selon les différentes valeurs de récupération appropriées.

Tableau 2. Dépôt d'hexazinone en fonction de la distance sous le vent, dépôt appliqué par avion avec une rampe et des buses de type classique

Distance sous le vent[a] (m)	Résidus d'hexazinone	
	Par plaque (µg)[b]	Calculé (kg/ha)
-10	9720	2,43
10	4310	0,85
20	1236	0,31
30	725	0,18
40	266	0,067
50	203	0,050
75	24,1	0,006
100	25,3	0,006

[a]Vitesse du vent (de 3 à 5 km/h); humidité relative (64 %); température de l'air (15 °C).
[b]La limite de détection était de 0,25 µg par plaque.

Récupération de l'hexazinone par séchage à l'air

La récupération d'hexazinone dans les échantillons enrichis de sol avant le séchage à l'air a été mesurée afin de déterminer s'il y avait dégradation durant le séchage. Dao et collab. (1982) ont trouvé que le séchage à l'air d'échantillons sur le terrain ne modifiait pas les propriétés du sol ni la capacité d'absorption des sols. Lorsque des échantillons congelés étaient séchés à l'air, dans cette étude, la perte rapide de 70 % de la teneur totale en humidité durant le premier jour minimisait la possibilité d'une décomposition microbienne de l'hexazinone contenue dans les échantillons. Le prolongement du séchage conduisait à une tenueur moyenne en humidité de 3,8 %, à partir d'une moyenne initiale de 31,3 % dans les échantillons frais.

La récupération d'hexazinone par le séchage du sol était mesurée dans 500 g d'humus à 56 % de teneur en humidité. L'humus était très bien homogénéisé avant et après l'application d'hexazinone par le laboratoire du ministère des Ressources naturelles de l'Ontario à Maple au taux de 0,5 kg//ha d'ingrédient actif à une couche de 5 cm de sol. Les échantillons ont été en transport pendant 2 jours (0 °C) comme décrit par Feng et Klassen (1986), et tenus au froid (-14 °C) pendant 1 mois avant le dosage. Une moitié de l'échantillon (250 µg) était séchée à l'air pendant 3 jours, ensuite, elle était homogénéisée comme décrit par Feng et Klassen (1986). La récupération d'hexazinone a été faite par dosage dans 4 parties aliquotes des échantillons frais (25 µg) et séchés (15 µg). La densité apparente des échantillons frais et des échantillons séchés était mesurée, ce qui permettait d'exprimer les résultats de différentes façons. Les données de densité apparente permettaient la conversion de la forme traditionnelle de rapport des résidus sur une base de poids (µg/g) à une formulation volumétrique (µg/mL) ou par rapport à la superficie (kg/ha). Cette dernière forme permettait une comparaison directe entre les échantillons de porosité ou de composition différente. Les résultats des essais de dosage ont été exprimés dans les trois bases (µg/g; µg/mL; kg/ha) afin d'illustrer les avantages qui découlent de cette façon de rapporter les résultats. Ces derniers (tableau 3) indiquent que la méthode de séchage à l'air décrite par Feng et Klassen (1986) conduisait à une consistance (C.V. de 4 %) des résultats supérieure à ceux des dosages directs des échantillons frais (C.V. de 33 %). Les résultats ont également indiqué qu'il n'y avait pas de perte d'hexazinone par séchage à l'air (récupération de 110 %) à comparer aux résultats obtenus avec les échantillons frais (récupération de 114 %) (tableau 3).

Tableau 3. Récupération d'hexazinone dans des échantillons frais et séchés à l'air de sols humiques enrichis (0,5 kg/ha)

Répétition	Résidus d'hexazinone					
	Sols frais			Sols séchés à l'air		
Formulation	µg/g	µg/mL	kg/ha	µg/g	µg/mL	kg/ha
1	1,03	0,93	0,46	2,54	1,11	0,56
2	1,11	0,99	0,50	2,58	1,13	0,57
3	1,06	0,95	0,47	2,45	1,07	0,54
4	1,90	1,70	0,85	2,38	1,05	0,52
Moyenne	1,28	1,14	0,57	2,49	1,09	0,55
C.V. (%)	33	33	33	4	4	4
Récupération (%)			114			110

La consistance d'ensemble des méthodes de sous-échantillonnage, d'extraction des résidus, de nettoyage et de dosage par chromatographie en phase gazeuse a fait l'objet d'un examen. 50 sous-échantillons répétés qui provenaient d'un sol minéral homogénéisé et séché à l'air ont été traités et dosés individuellement. Cela indique une forte reproductibilité; la concentration moyenne en résidus d'hexazinone était de 0,84 % µg/g, avec un C.V. de 6,9 % et une plage de 0,66 à 0,95 µg/g. Les modifications apportées aux méthodes de Holt (1981) pour l'extraction et le dosage ont été simplifiées et la reproductibilité a été améliorée.

Rémanence des résidus d'hexazinone et lixiviation dans les sols

Les résidus d'hexazinone mesurés dans les sols au moment 0 (1,99 kg/ha) correspondent à 79 % de ceux obtenus avec les plaques collectrices des dépôts dans les cibles (2,53 kg/ha) et à 52 % du taux prévu d'application. Les faibles concentrations obtenues dans les sols, qui étaient inattendues, sont probablement attribuables à la perte de résidus durant la manutention ou l'expédition. Les essais de récupération précités ont montré que les sols humiques frais, homogénéisés à fond et qui contenaient 56 % d'humidité pouvaient être manipulés et stockés sans qu'il y ait perte de résidus. Cependant, la concentration presque totale des résidus dans une même couche superficielle est peut-être la cause de cette perte apparente de résidus, soit par contact avec la face intérieure des sacs d'échantillonnage. Les concentrations élevées de résidus en surface restent probablement difficiles à conserver jusqu'à ce qu'une pluie amorce la lixiviation vers les couches inférieures. Dans cette étude, il y a eu de la pluie avant le prélèvement d'échantillons de sol le jour 6, mais les échantillons prélevés le jour 3 (2 mm de pluie cumulative) ont pu subir des pertes semblables à celles depuis le temps 0. Pour éviter d'autres pertes possibles de résidus par contact avec les sacs servant aux échantillonnages au temps 0, la méthode suivante est recommandée:

1) Remplir à moitié des bocaux de verre (profondeur de 5 cm, diamètre de 10 cm) avec du sol obtenu avant la pulvérisation.
2) Enfoncer les bocaux jusqu'au niveau du sol et les exposer à l'application d'herbicide dans les placettes.
3) Remplir les bocaux jusqu'en haut avec des sols recueillis avant la pulvérisation et fermer les bocaux avec un couvercle de verre.

4) Peser tout l'échantillon et calculer la densité apparente pour permettre que les dosages exprimés en µg/g soient convertis en kg/ha, ceci afin de pouvoir obtenir une comparaison directe avec les taux de dépôt ou d'application.

Les concentrations moyennes de résidus d'hexazinone dans les couches supérieures et inférieures combinées (de 0 à 30 cm) se sont accrues de 1,87 kg/ha, 3 jours après l'application, à un pic de 2,04 kg/ha, 6 jours après l'application et alors que le total cumulé des précipitations était passé de 2 à 29 mm. Les concentrations de résidus sont ensuite disparues rapidement pour passer à des moyennes de 0,94, 1,05, 0,27, 0,27, 0,22, 0,11 et 0,09 kg/ha à 13, 31, 61, 87, 122, 157 et 361 jours après l'application de l'herbicide, respectivement; pour les dates correspondantes, les précipitations cumulées ont été établies à 113, 172, 344, 419, 465, 539 mm; il y a eu aussi de la neige (figure 2). Il n'y a pas eu de résidu détecté au bout de 453 et de 537 jours après l'application. Le métabolite A a été trouvé en faible concentration, moins de 0,26 kg/ha dans 5 carottes de sol sur 48, entre 3 et 31 jours après l'application de l'herbicide. Le métabolite B, le seul métabolite important qui montre des effets de phytotoxicité (Sung, 1985), a été trouvé en concentration de moins de 0,15 kg/ha dans 10 carottes de sol sur 48, entre 6 et 122 jours après l'application de l'herbicide.

Tableau 4. Équations illustrant la dissipation de l'hexazinone en fonction du temps dans des sols loameux du Nouveau-Brunswick, à différentes profondeurs

Couche de sol	Profondeur du sol (cm)	Équation de régression linéaire[a]	Coefficient de corrélation	N
Totale	0-30	log Wa = 0,781 - 0,711 log D	0,953	9
Supérieure	0-15	log Wa = 0,803 - 0,891 log D	0,980	9
Inférieure	15-30	log Wa = 0,288 - 0,605 log D	0,879	9
Supérieure	0-15	log Ww = 0,743 - 0,887 log D	0,975	9
Inférieure	15-30	log Ww = 0,130 - 0,563 log D	0,876	9

[a]Wa = résidus d'hexazinone par rapport à la superficie (kg/ha); D = jours après l'application; Ww = résidus d'hexazinone sur la base du poids (µg/g).

Le taux de dissipation de l'hexazinone est estimé par régression linéraire de deux variables, les résidus d'hexazinone (kg/ha) (Wa) et le nombre de jours après l'application (D); la relation est exprimée comme suit: log Wa = a + b log D (tableau 4). Les données recueillies entre le jour 3 et le jour 361 après l'application ont également servi à calculer la valeur à l'origine (a = 0,78) ainsi que la pente (b = -0,711) (tableau 4). Les résultats du test F pour la régression linéaire sont significatifs (P = 0,01). Le coefficient de détermination la régression linéaire (r^2) indique que l'équation de régression permet d'expliquer 91 % de la variation dans les données. Le coefficent de corrélation significatif (r) indique que les valeurs collent de très près à la ligne de régression (r = 0,953). Les temps de dissipation (DT) requis pour la disparition à 50 % (DT) et à 90 % (DT) de l'hexazinone ont été estimés, à partir de la régression linéaire, à 13 et 122 jours, respectivement.

L'hexazinone contenue dans la couche supérieure du sol (de 0 à 15 cm) s'est dissipée plus vite que l'hexazinone contenue dans l'ensemble de la carotte (de 0 à 30 cm). La concentration en résidus d'hexazinone était de 1,87, 1,44, 0,67, 0,52, 0,14, 0,10, 0,99, 0,05 et 0,04 kg/ha après 3, 13, 31, 61, 87, 122, 157 et 361 jours, respectivement (figure 2). Aucun résidu n'a été trouvé au bout de 453 et de 537 jours après l'application. Les DT_{50} et DT_{90} dans cette couche de sol étaient de 8 et de 49 jours, respectivement. Le fait que les DT soient moins longues indique une lixiviation de l'hexazinone dans

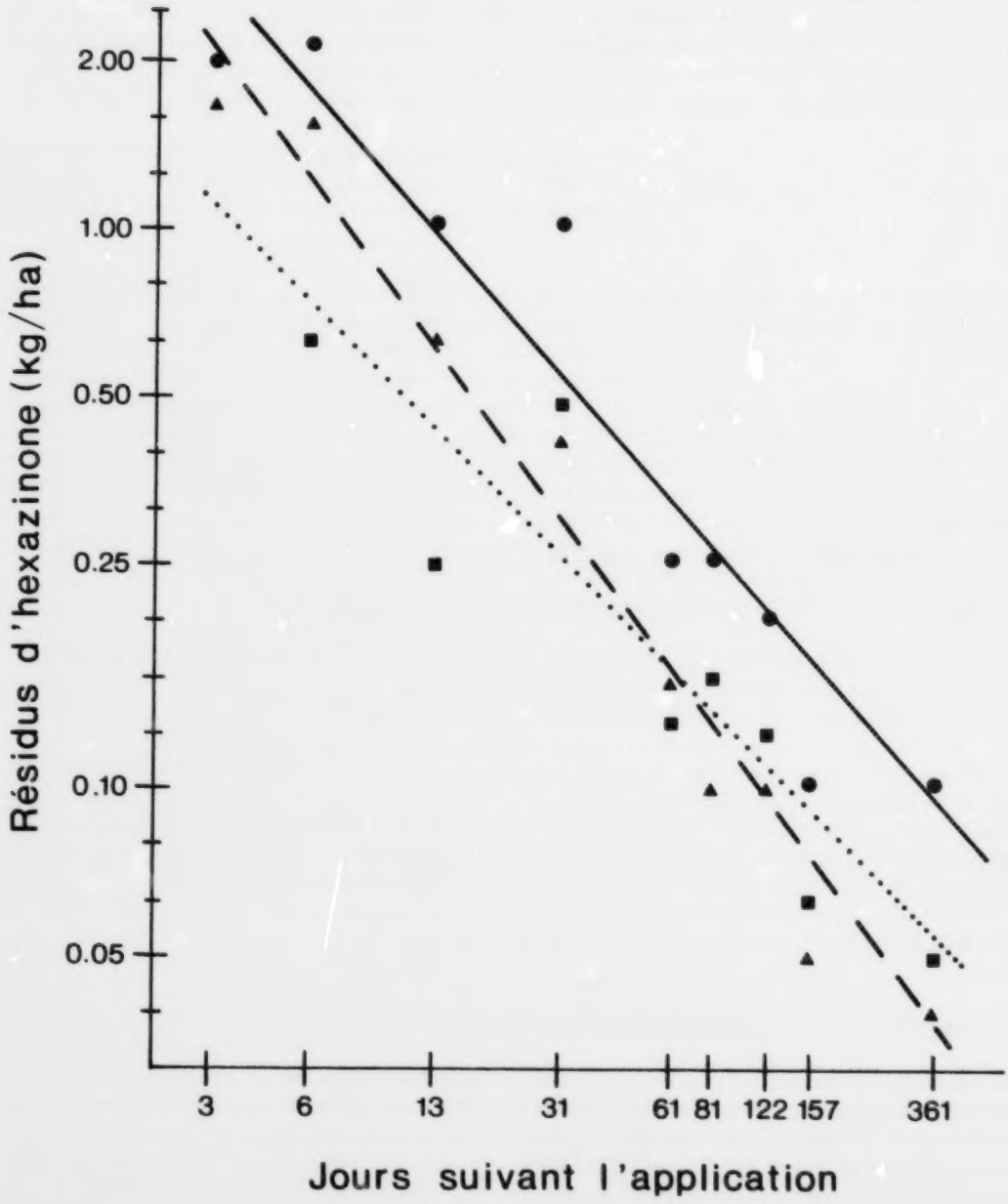


Figure 2. Dissipation de l'hexazinone à différentes profondeurs dans des sols loameux du Nouveau-Brunswick traités le 19 mai 1984; ●, ensemble de la carotte de sol (de 0 à 30 cm); Δ, couche supérieure (de 0 à 15 cm); □, couche inférieure (de 15 à 30 cm); et leurs courbes de régression «les mieux ajustées»: —— (de 0 à 30 cm), --- (de 0 à 15 cm), ... (de 15 à 30 cm).

la couche inférieure de sol (de 15 à 30 cm), ce qui avait été observé la première fois 6 jours après l'application à 0,60 kg/ha (valeur maximale) lorsque les précipitations atteignaient un total cumulatif de 29 mm. Le taux de dissipation dans cette couche de sol était nettement inférieur (DT_{50} = 28 jours, DT_{90} = 319 jours) à ceux de la couche supérieure et du total des deux couches combinées. Les résidus mesurés d'hexazinone étaient de 0,60, 0,27, 0,53, 0,13, 0,17, 0,13, 0,06 et 0,05 kg/ha après 6, 13, 31, 61, 87, 122, 157 et 361 jours (figure 2). Aucun résidu n'a été trouvé au bout de 453 et de 537 jours après l'application. Le tableau 4 donne les régressions linéaires significatives et les coefficients de corrélation (P = 0,01) correspondant aux couches supérieure et inférieure de sol.

Les résultats de cette étude n'excluent pas la possibilité que l'hexazinone soit lessivée dans les sols ayant plus de 30 cm de profondeur. Cependant, les données que nous avons en main font penser que dans les sols loameux du Nouveau-Brunswick l'hexazinone ne persistait pas après 1 an ou 1 saison de croissance.

Pour la concentration d'hexazinone mesurée sur une base pondérale (µg/g) (tableau 5), on observait une régression et une corrélation (tableau 4) semblables à celles observées sur une base surfacique (kg/ha). L'amélioration de la mesure de r et de r^2 obtenue par la présentation sous forme de kg/ha pour les courbes de disparition des résidus se trouve masquée par la similarité des propriétés chimiques et des textures des sols d'une parcelle à l'autre et entre les couches supérieure et inférieure du sol (tableau 6). Environ 15 % seulement des carottes de sol provenant des 15 cm supérieurs de sol contenaient une couche organique séparable des horizons minéraux. La densité apparente des échantillons de sol contenant des couches organiques peut varier beaucoup. Les différences observées selon le type de formulation des résultats, avec la forme kg/ha qui se révèle plus constante et donne donc des r et r^2 supérieurs, se trouvent accentuées lorsqu'une couche organique variable prédomine. La forte variabilité spatiale des résidus observée dans les autres études de sol faites sur le terrain peut être issue de sources extrinsèques ou intrinsèques (Rao et Wagenet, 1985).

La teneur en humidité des sols a peu varié durant les 537 jours couverts par le calendrier d'échantillonnage. La teneur moyenne en humidité de la couche supérieure (27,2 % ± 5,9) se compare de très près à celle de la couche inférieure (27,9 % ± 5,2). Un maximum secondaire de la teneur en humidité de la couche supérieure a été observé le 6e jour après l'application et après la première pluie. Les échantillons de la couche inférieure, à partir de la 6e journée, contenaient également les concentrations les plus fortes en résidus (0,6 kg/ha), ce qui témoignait d'une lixiviation des résidus avec la première pluie. La plus forte lixiviation de la couche supérieure (1,06 kg/ha) à la couche inférieure (1,16 kg/ha) a été observée le 6e jour à la station 2; on y a observé aussi la plus forte teneur en humidité (41,7 %); il n'y avait pas de couche organique séparable. Ces résultats permettent d'établir un lien direct entre la lixiviation des résidus d'hexazinone et la première pluie ainsi que la porosité du sol, qui restreint ou inhibe la circulation d'eau souterraine.

Déplacements latéraux des résidus le long d'une pente

Au temps 0, les concentrations de résidus dans les échantillons de sol prélevés à différents éloignements hors des zones cibles et selon une pente de 5 % montraient le taux de dérive hors cible lors de l'application aérienne. Les taux d'extinction étaient semblables, mais les valeurs observées dans les échantillons de sol (0,47, 0,13 et 0,03 kg/ha) étaient inférieures à celles des collecteurs de dépôt (0,85, 0,31, 0,050 kg/ha à 10, 20 et 50 m sous le vent, respectivement) (tableaux 2 et 7). Il se peut que les valeurs inférieures dans les sols soient attribuables aux pertes de résidus dans les sacs d'échantillonnage. Une relation significative ($p < 0,05$) type log-log du taux d'extinction ($\log Y = 1,36 - 1,70 \log X$) a été établie pour le temps 0, pour Y = résidus dans les sols (kg/ha) et pour X = distance (m) sous le vent; r = 0,999 et r^2 = 0,998.

Tableau 5. Moyenne de concentration des résidus d'hexazinone (N = 4) sur une base pondérale (µg/g) dans des sols loameux du Nouveau-Brunswick

Jours après[a] l'application	Couche supérieure (0-15 cm)	Couche inférieure (15-30 cm)	Total cumulatif des pluies (mm)
0	1,65 + 0,40	0,03[b]	0
3	1,46 + 0,59	0,03	2
6	1,30 + 0,21	0,46 + 0,31	29
13	0,58 + 0,06	0,23 + 0,17	113
31	0,52 + 0,36	0,44 + 0,32	172
61	0,12 + 0,09	0,09 + 0,10	344
87	0,11 + 0,09	0,12 + 0,09	419
122	0,07 + 0,04	0,10 + 0,06	465
157	0,05 + 0,10	0,06 + 0,04	539
361	0,03 + 0,04	0,05 + 0,05	Neige
453	0,03	0,03	
537	0,03	0,03	

[a]Temps 0 le 19 mai 1984.
[b]Limite de détection = 0,03 µg/g.

Tableau 6. Propriétés chimiques et texture des sols loameux du Nouveau-Brunswick

	Supérieure (0-15 cm)		Inférieure (15-30 cm)		Total (0-31 cm)	
Couche	Moyenne	É.-T.	Moyenne	É.-T.	Moyenne	É.-T.
% N	0,126	0,023	0,142	0,080	0,135	0,059
% P	0,0012	0,0003	0,0022	0,0012	0,0018	0,0010
% K	0,0093	0,0040	0,0059	0,0032	0,0074	0,0037
pH	5,13		5,06		5,9	
CEC (méq/100 g)	16,558	2,533	17,001	6,639	16,811	4,923
% M.O.	3,194	0,794	4,228	2,724	3,785	2,056
% sable	47,4	1,8	48,2	2,6	47,9	2,2
% limon	33,0	2,0	32,2	3,9	32,5	3,0
% argile	19,6	2,1	19,6	2,2	19,6	2,0
Nombre de répétitions	4		4		8	

L'augmentation de la concentration des résidus aux stations hors cible après la première pluie indique qu'il s'est produit un certain déplacement latéral d'hexazinone. Les stations à 10 et 20 m le long d'une pente descendante à 5 % permettent d'établir qu'il y a eu déplacement latéral d'hexazinone entre le 6e et le 61e jour suivant l'application (tableau 7). Le déplacement latéral était perceptible à 50 m le long de la pente, avec des concentrations à l'état de traces et près de la limite de détection durant les deux premières semaines. À aucun moment au cours de l'échantillonnage n'a-t-on détecté de résidus dans les échantillons de sol à la station située à 100 m le long de la pente. Ce déplacement des résidus d'hexazinone le long des pentes a été rapporté dans d'autres études (Harrington et collab.

1982; Barring et Torstensson, 1983). Il s'est également produit un déplacement vertical de l'hexazinone, de la couche supérieure à la couche inférieure, dans les stations en zone hors cible (tableau 7). Cela nous porte à nous demander si les échantillons de sol recueillis seulement dans les couches superficielles suffisent pour une quantification adéquate du ruissellement des résidus le long d'une pente. Les métabolites A et B de l'hexazinone n'ont été détectés dans aucun des échantillons prélevés dans la zone hors cible. Les limites de détection étaient de 0,03, de 0,10 et de 0,06 µg/g avec l'hexazinone, le métabolite A et le métabolite B, respectivement.

Déplacement hors cible des résidus selon les débits d'orage et d'étiage (fonte des neiges)

L'effet de 6 orages sur la concentration en résidus d'hexazinone dans l'eau des ruisseaux a été vérifié entre le 25 mai et le 3 juillet 1984. Les résidus ont été détectés tout au cours de la période de 45 jours et à chaque orage (tableau 8). La concentration en résidus est passée à environ 10 % de la concentration initiale dans les échantillons recueillis à la station située 50 m en aval, soit de 30,8 ppm lors du premier orage à 3,7 ppm lors du sixième. Ces observations confirment celles de Neary et collab. (1983 et 1986), c'est-à-dire que les résidus dans l'eau de ruissellement passent par un maximum durant le premier orage qui suit l'application de l'herbicide. Aucun résidu des métabolites A ou B n'a été détecté dans aucun des échantillons d'eau au cours de cette étude. Un décalage se trouve indiqué par l'absence d'hexazinone en concentration détectable (c'est-à-dire $< 0,5$ ppm) dans les échantillons prélevés 800 m en aval au cours du premier orage et la première journée après le deuxième (tableau 8). Il a probablement fallu un orage de la force du deuxième (le plus important, avec 84 mm de pluie) pour donner un débit assez important pour assurer le transport des résidus sur de grandes distances dans un cours d'eau éphémère et dont le débit est généralement lent. La circulation d'eau au cours des 6 orages n'a pas permis le transport des résidus d'hexazinone en quantité détectable jusqu'à la station située 1 500 m en aval (tableau 8). La durée du déplacement latéral des résidus dans les sols, dont il a été question plus haut (de 6 à 61 jours), coïncide à peu près avec la période de cueillette des échantillons (et de détection des résidus) dans l'eau de ruissellement apportée par les orages.

La précision du dosage de l'hexazinone dans les échantillons d'eau a été établie avec les essais de récupération des résidus dans des échantillons enrichis. La récupération d'hexazinone à 5 et 50 ppm dans l'eau ($N = 4$) a été de $100,4 \pm 7,6$ % et de $99,2 \pm 8,4$ %, respectivement.

Tableau 7. Déplacement latéral de l'hexazinone (kg/ha) le long d'une pente à 5%

Jours après le traitement[a]	Couche de sol[b]	Distance hors cible et le long de la pente (m)				Pluie: total cumulatif (mm)
		10	20	50	100	
0	S	0,47	0,13	0,03	ND	0
	I	ND[c]	ND	ND	ND	
	T	0,47	0,13	0,03	ND	
6	S	0,74	0,20	0,05	ND	29
	I	0,31	0,07	ND	ND	
	T	1,05	0,27	0,05	ND	
13	S	0,49	0,21	0,11	ND	113
	I	0,21	0,34	ND	ND	
	T	0,70	0,55	0,11	ND	
31	S	0,66	0,21	0,04	ND	172
	I	0,36	0,22	ND	ND	
	T	1,02	0,43	0,04	ND	
61	S	0,38	0,06	0,02	ND	344
	I	ND	0,12	ND	ND	
	T	0,38	0,18	0,02	ND	
87	S	0,09	0,05	ND	ND	419
	I	0,12	0,14	ND	ND	
	T	0,21	0,19	ND	ND	
122	S	0,03	ND	ND	ND	465
	I	0,07	ND	ND	ND	
	T	0,10	ND	ND	ND	
157	S	0,05	ND	ND	ND	539
	I	ND	ND	ND	ND	
	T	0,05	ND	ND	ND	
361	S	0,05	0,07	ND	ND	Neige
	I	ND	ND	ND	ND	
	T	0,05	0,07	ND	ND	
453	S	ND	0,04	ND	ND	
	I	ND	ND	ND	ND	
	T	ND	0,04	ND	ND	
537	S	ND	ND	ND	ND	
	I	ND	ND	ND	ND	
	T	ND	ND	ND	ND	

[a]Temps 0 le 19 mai 1984.
[b]S = supérieure (0-15 cm); I = inférieure (15-30 cm); T = total (0-30 cm).
[c]ND = non détectable; limite de détection: environ 0,02 kg/ha.

Tableau 8. Moments de cueillette des échantillons lors d'orages et concentrations en résidus d'hexazinone dans l'eau à trois stations en aval

Jours après le traitement[a]	Numéro de l'orage	Jours après l'orage	Pluie: total cumulatif (mm)	Hexazinone (ppm) (m)		
				50	800	1 500
6	1		29	30,8	ND[b]	ND
8		2	29	17,9	ND	ND
11	2		74	13,4	ND	ND
13		2	113	19,1	5,1	ND
16		3	116	10,4	3,1	ND
20		7	116	6,5	0,9	ND
27	3		134	7,7	0,7	ND
31	4		172	7,1	0,8	ND
34		3	175	5,7	0,8	ND
38	5		201	3,9	0,7	ND
45	6		236	3,7	1,0	ND

[a]Temps 0 le 19 mai 1984.
[b]ND = non détectable; limite de détection: 0,5 ppm.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier le Centre forestier des Maritimes (SCF), J.D. Irving Ltd., Du Pont Canada Inc. ainsi qu'Environnement Nouveau-Brunswick pour leur appui financier et le prêt de personnel. Les auteurs tiennent également à remercier James Conrad, Patrick Marceau et Wendy Sexsmith pour leur assistance technique lors de l'arrosage et de l'échantillonnage ainsi que B. Staznik, V. Squire, T. Buscarini, L. Belsito et D. Egglesfield pour leur assistance en laboratoire.

Références bibliographiques

Barring, U.; Torstensson, L. 1983. An example of the mobility of hexazinone on a slope. Swedish Weed Conf. 24:311-325 (1983).

Dao,T.H.; Marx, D.M.; Lang, T.L.; Dragun, J. 1982. Effects, and statistical evaluation of soil sterilizations on aniline and diuron adsorption isotherms. Soil Sci. Soc. Am J. 46:963-969.

Feng, J.C.; Klassen, H.D. 1986. Manuel des pratiques de foresterie sur le terrain et en laboratoire pour le traitement et l'enregistrement d'échantillons de résidus d'herbicide. Service canadien des forêts, Institut pour la répression des ravageurs forestiers. Sault Ste. Marie. Rapp. d'inf. FPM-X-72F,38 p.

Feng, J.C. 1987. Persistence, mobility and degradation of hexazinone in forest silt loam soils. J. Environ. Sci. Health B22:221-233.

Harrington, K.C.; Rolston, M.P.; Ivens, G.W. 1982. Movement of hexazinone spots applied to hill slopes. Pages 162-165 *in* Proc. 35th N.Z. Weed and Pest Control Conf.

Holt, R.F. 1981. Determination of hexazinone and metabolite residues using nitrogen-selective gas chromatography. J. Agric. Food Chem. 29:165-172.

Miller, J.H.; Bace, A.C. 1980. Streamwater contamination after aerial application of a pelletized herbicide. USDA For. Serv. South. For. Exp. Stn. Res. Note SO-225.

Neary, D.G. 1983. Monitoring herbicide residues in springflow after an operational application of hexazinone. South. J. Applied For. 7:217-223.

Neary, D.G.; Bush, P.B.; Douglass, J.E. 1983. Off-site movement of hexazinone in stormflow and baseflow from forest watershed. Weed Sci. 31:543-551.

Neary, D.G.; Bush, P.B., Grant, M.A. 1986. Water quality of ephemeral forest streams after site preparation with the herbicide hexazinone. For. Ecol. Manage. 14:23-40.

Rao, P.S.C.; Wagenet, R.J. 1985. Spatial variability of pesticides in field soils: methods for data analysis and consequences. Weed Sci. 33 (Suppl. 2):18-24.

Reynolds, P.E.; MacKay, T.S.; McCormack, M.L. Jr. 1986. Results of a hexazinone-mechanical site preparation trial. Northeastern Weed Sci. Soc. proc. 40:222-229.

Rhodes, R.C. 1980. Soil studies with 14 C-labelled hexazinone. J. Agric. Food Chem. 28:311-315.

Sung, S.S.; South, D.B.; Gjerstad, D.H. 1985. Bioassay indicates a metabolite of hexazinone affects photosynthesis of loblolly pine (*Pinus taeda*). Weed Sci. 33:440-442.

Weed Science Society of America. 1983. Herbicide Handbook. 5th ed. Weed Sci. Soc. Am., Champaign, Il.

Annexe 1. Données (kg/ha) sur la rémanence et la lixiviation des résidus d'hexazinone

Jours après le traitement[a]	Couche de sol[b]	Numéro de la station 1	2	3	4	Moyenne	É.-T.
0	S	2,10	1,74	2,11	2,03	1,99	0,19
	I	ND[c]	ND	ND	ND	ND	
	T	2,10	1,71	2,11	2,03	1,99	0,19
3	S	2,07	1,01	1,49	2,89	1,87	0,81
	I	ND	ND	ND	ND	ND	
	T	2,07	1,01	1,49	2,89	1,87	0,81
6	S	1,69	1,06	1,94	1,08	1,44	0,44
	I	0,57	1,16	0,53	0,13	0,60	0,42
	T	2,26	2,22	2,47	1,21	2,04	0,56
13	S	0,83	0,64	0,53	0,66	0,67	0,12
	I	0,20	0,52	0,30	0,05	0,27	0,20
	T	1,03	1,16	0,83	0,71	0,93	0,20
31	S	0,18	0,52	0,86	0,53	0,52	0,28
	I	0,28	0,13	0,87	0,84	0,53	0,38
	T	0,46	0,65	1,73	1,37	1,05	0,60
61	S	0,05	0,18	0,27	0,06	0,14	0,10
	I	0,11	ND	0,08	0,32	0,13	0,14
	T	0,16	0,18	0,35	0,38	0,27	0,11
87	S	0,09	0,11	0,06	0,15	0,10	0,04
	I	0,17	ND	0,26	0,23	0,17	0,12
	T	0,26	0,11	0,32	0,38	0,27	0,12
122	S	0,20	0,09	0,05	0,03	0,09	0,08
	I	0,22	0,09	0,12	0,10	0,13	0,06
	T	0,42	0,18	0,17	0,13	0,23	0,13
157	S	ND	0,21	ND	ND	0,05	0,11
	I	0,06	0,03	0,05	0,10	0,06	0,03
	T	0,06	0,24	0,05	0,10	0,11	0,09
361	S	ND	0,08	ND	0,06	0,04	0,04
	I	0,11	ND	ND	0,10	0,05	0,06
	T	0,11	0,08	ND	0,16	0,09	0,07
453	S	ND	ND	ND	ND	ND	
	I	ND	ND	ND	ND	ND	
	T	ND	ND	ND	ND	ND	

[a]Temps 0 le 19 mai 1984.
[b]S = supérieure (0-15 cm); I = inférieure (15-30 cm); T = total (0-30 cm).
[c]ND - non détectable; limite de détection = 0,02 kg/ha environ.

Annexe 2. Données µ(g/g) sur la rémanence et la lixiviation des résidus d'hexazinone

Jours après le traitement[a]	Couche de sol[b]	Numéro de la station 1	2	3	4	Moyenne	É.-T.
0	S	1,44	1,35	1,57	2,23	1,65	0,40
	I	ND[c]	ND	ND	ND	ND	
	T	1,44	1,35	1,57	2,23	1,65	0,40
3	S	1,55	0,76	1,33	2,19	1,46	0,59
	I	ND	ND	ND	ND	ND	
	T	1,55	0,76	1,33	2,19	1,46	0,59
6	S	1,30	1,40	1,49	1,00	1,30	0,21
	I	0,49	0,87	0,35	0,13	0,46	0,31
	T	1,79	2,27	1,84	1,13	1,76	0,47
13	S	0,61	0,54	0,65	0,52	0,58	0,06
	I	0,15	0,31	0,42	0,04	0,23	0,17
	T	0,76	0,85	1,07	0,56	0,81	0,21
31	S	0,14	0,43	0,51	1,01	0,52	0,36
	I	0,30	0,08	0,53	0,83	0,44	0,32
	T	0,44	0,51	1,04	1,84	0,96	0,65
61	S	0,03	0,14	0,24	0,06	0,12	0,09
	I	0,07	ND	0,05	0,23	0,09	0,10
	T	0,10	0,14	0,29	0,29	0,21	0,10
87	S	0,09	0,08	0,04	0,24	0,11	0,09
	I	0,11	ND	0,15	0,22	0,12	0,09
	T	0,20	0,08	0,19	0,46	0,23	0,16
122	S	0,12	0,07	0,05	0,03	0,07	0,04
	I	0,18	0,05	0,07	0,09	0,10	0,06
	T	0,30	0,12	0,12	0,12	0,17	0,09
157	S	ND	0,19	ND	ND	0,05	0,10
	I	0,05	0,03	0,03	0,12	0,06	0,04
	T	0,05	0,22	0,02	0,12	0,11	0,09
361	S	ND	0,08	ND	0,05	0,03	0,04
	I	0,09	ND	ND	0,09	0,05	0,05
	T	0,09	0,08	ND	0,14	0,08	0,06
453	S	ND	ND	ND	ND	ND	
	I	ND	ND	ND	ND	ND	
	T	ND	ND	ND	ND	ND	
537	S	ND	ND	ND	ND	ND	
	I	ND	ND	ND	ND	ND	
	T	ND	ND	ND	ND	ND	

[a]Temps 0 le 19 mai 1984.
[b]S = supérieure (0-15 cm); I = inférieure (15-30 cm); T = total (0-30 cm).
[c]ND = non détectable; limite de détection = 0,03 µg/g environ.

Annexe 3. Apparition des métabolites A et B après le traitement à l'hexazinone dans des sols loameux du Nouveau-Brunswick

Jours après le traitement[a]	Couche du sol[b]	Métabolite A		Métabolite B		Pluie: total cumulatif (mm)
		kg/ha	ug/g	kg/ha	ug/g	
0	S	ND[c]	ND	ND	ND	0
	I	ND	ND	ND	ND	
3	S	(0,26)[d]	(0,20)	ND	ND	2
	I	ND	ND	ND	ND	
6	S	0,09 ± 0,01	0,08 ± 0,01	(0,09, 0,08)	(0,07, 0,06)	29
	I	ND	ND	ND	ND	
13	S	(0,09)	(0,07)	(0,08)	(0,06)	113
	I	ND	ND	ND	ND	
31	S	(0,15, 0,05)	(0,12, 0,09)	(0,12, 0,06)	(0,07, 0,12)	172
	I	(0,16, 0,08)	(0,10, 0,08)	(0,15, 0,09)	(0,09, 0,09)	
61	S	ND	ND	ND	ND	344
	I	ND	ND	(0,08)	(0,06)	
87	S	ND	ND	(0,06)	(0,06)	419
	I	ND	ND	(0,11, 0,09)	(0,7, 0,08)	
122	S	ND	ND	(0,13)	(0,08)	465
	I	ND	ND	(0,09)	(0,07)	
157	S	ND	ND	ND	ND	539
	I	ND	ND	ND	ND	
361	S	ND	ND	ND	ND	Neige
	I	ND	ND	ND	ND	
453	S	ND	ND	ND	ND	
	I	ND	ND	ND	ND	
537	S	ND	ND	ND	ND	
	I	ND	ND	ND	ND	

[a] Temps 0 le 19 mai 1984.
[b] S = supérieure (0-15 cm); I = inférieure (15-30 cm); T = total (0-30 cm).
[c] ND = non détectable; limite de détection = 0,03, 0,10 et 0,06 µg/g pour l'hexazinone et les métabolites A et B, respectivement, et environ 0,02 kg/ha pour l'hexazinone.
[d] Les valeurs données entre parenthèses signifient qu'il y avait moins de quatre concentrations détectables, autrement, n = 4.

Annexe 4. Densité apparente des sols aux stations de mesure de la rémanence des résidus (par station et par couche)

Jours après le traitement[a]	Couche supérieure de chaque station (0-15 cm)				Couche inférieure de chaque station (15-30 cm)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
0	0,973	0,843	0,895	0,606	1,226	1,032	0,601	0,841
3	0,889	0,891	0,749	0,878	1,001	1,038	0,747	1,009
6	0,863	0,505	0,869	0,722	0,766	0,885	0,994	0,689
3	0,904	0,799	0,538	0,836	0,904	1,114	0,466	0,789
31	0,840	0,821	1,126	0,351	0,614	1,102	1,083	0,679
61	0,951	0,882	0,765	0,770	1,074	1,441	1,031	0,912
87	0,650	0,954	0,958	0,412	1,005	1,186	1,148	0,723
122	1,076	0,815	0,702	0,608	0,836	1,117	1,082	0,782
157	0,938	0,759	0,768	0,610	0,882	0,771	1,008	0,557
361	1,094	0,678	0,938	0,829	0,880	0,665	1,039	0,852
453	0,862	0,796	1,039	0,727	0,877	1,070	1,088	0,854
537	1,073	0,665	1,145	0,632	1,453	1,020	1,167	1,061
Moyenne	0,926	0,784	0,874	0,665	0,959	1,04	0,955	0,812
É.-T.	0,124	0,121	0,180	0,163	0,219	0,199	0,225	0,142
N	12	12	12	12	12	12	12	12
Total	Moyenne = 0,812			N = 48	Moyenne = 0,942			N = 48

[a]Temps 0 le 19 mai 1984.

Annexe 5. Teneur en humidité des sols, d'après la rémanence des résidus

Jours après le traitement[a]	Couche de sol[b]	Numéro de la station				Moyenne	É.-T.
		1	2	3	4		
0	S	25,4	31,8	27,7	30,5	28,9	2,9
	I	24,5	27,4	32,8	26,3	27,8	3,6
3	S	24,1	26,8	25,5	25,9	25,6	1,1
	I	26,7	22,5	34,1	20,0	25,8	6,2
6	S	23,4	41,7	33,4	28,1	31,7	7,8
	I	28,0	32,5	27,2	31,2	29,7	2,5
13	S	27,0	24,8	30,6	22,6	26,3	3,4
	I	30,4	24,4	42,0	37,4	33,6	7,7
31	S	21,4	35,1	26,4	36,3	29,8	7,1
	I	32,8	24,6	29,0	41,7	32,0	7,3
61	S	25,1	30,3	30,1	19,6	26,3	5,1
	I	26,7	16,6	29,6	29,3	25,6	6,1
87	S	27,6	28,7	23,2	37,6	29,3	6,0
	I	26,1	21,7	25,2	33,4	26,6	4,9
122	S	16,7	32,1	19,5	8,9	19,3	9,6
	I	22,8	23,4	21,3	22,5	22,5	8,8
157	S	21,6	34,5	25,9	24,9	26,7	5,5
	I	27,3	33,6	27,6	29,1	29,4	2,9
361	S	22,0	35,0	29,2	26,9	28,3	5,4
	I	31,5	34,9	26,7	28,8	30,5	3,5
453	S	19,9	30,7	23,2	28,3	25,5	4,9
	I	22,5	26,6	25,9	29,9	26,6	3,0
537	S	29,7	35,5	22,2	28,9	29,1	5,4
	I	20,8	27,0	25,4	27,9	25,3	3,2
Total	S	(n=48)				27,2	5,9
	I	(n=48)				27,9	5,2

[a]Temps 0 le 19 mai 1984.
[b]S = supérieure (0-15 cm); I = inférieure (15-30 cm).